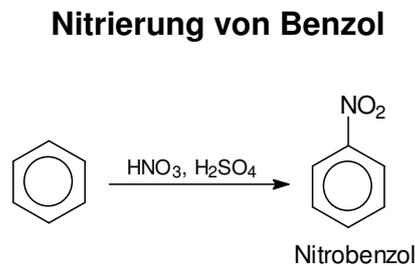


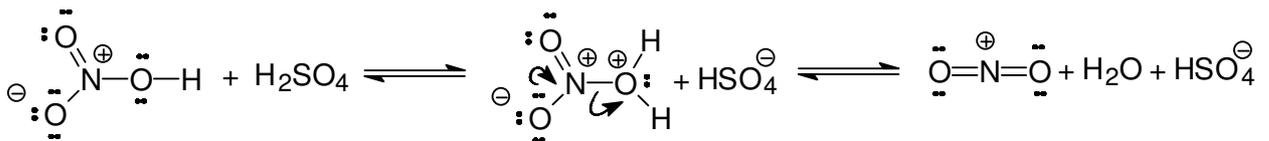
Nitrierung

Die Reaktion von Benzol mit konzentrierter Salpetersäure in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure bei mäßig erhöhter Temperatur führt zur *Nitrierung* des Benzolrings.

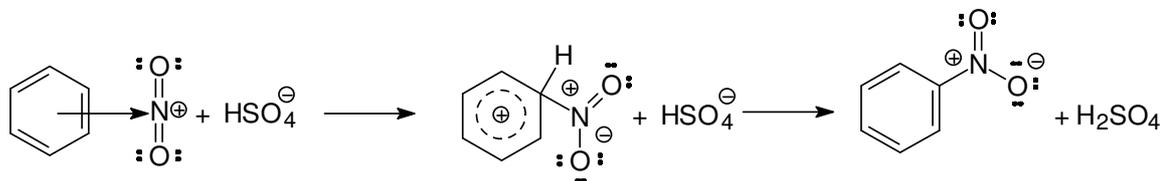


Da das Stickstoffatom in der Nitrogruppe von HNO_3 nicht elektrophil ist, muß es zuvor aktiviert werden. Dies geschieht durch die zugefügte Schwefelsäure, die die Salpetersäure protoniert, worauf diese ein Molekül Wasser abspaltet unter Ausbildung des stark elektrophilen NO_2^+ (*Nitryl-Kation* oder *Nitronium-Ion*)

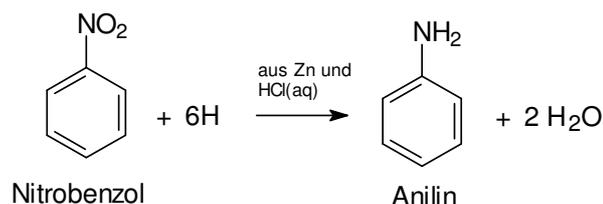
Bildung des elektrophilen Teilchens



Mechanismus der aromatischen Nitrierung



Die Nitrierung ist die weitaus wichtigste Methode zur Bildung von C–N-Bindungen an aromatischen Ringen und eine der wichtigsten aromatischen Substitutionsreaktionen. Die Bedeutung der Nitrierungsreaktionen ist darin begründet, daß *Nitroverbindungen* durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen in die *verschiedensten stickstoffhaltigen Verbindungen* überführt werden können. So kann beispielsweise Nitrobenzol mit naszierendem Wasserstoff¹ leicht zu Anilin (Aminobenzol) umgesetzt werden, das als Ausgangssubstanz für eine Unzahl weiterer Verbindungen, insbesondere Farbstoffe von großer Bedeutung ist (s. Gruppenthema »Diazotierung und Azokupplung«).



¹Frisch entstehender Wasserstoff, der noch nicht aus H_2 -Molekülen, sondern aus H-Atomen besteht und besonders reaktiv ist.

Experiment: Nitrierung von Naphthalin

Gefahrenhinweis: Das Reaktionsprodukt ist giftig und steht im Verdacht, krebserzeugend zu sein!

Schutzmaßnahmen: Schutzbrille, Schutzhandschuhe, Abzug

Geräte: Reagenzglas, Becherglas (100 ml)

Chemikalien: Naphthalin, konz. Salpetersäure ($\rho = 1,4 \text{ g/ml}$, ca. 65%ig)

Versuchsdurchführung:

Eine Spatelspitze Naphthalin wird in einem Reagenzglas mit 2 ml konz. Salpetersäure versetzt und anschließend im Wasserbad schwach erwärmt. Die entstandene klare Lösung wird in ein Reagenzglas mit Wasser gegeben und dieses in ein Eisbad gestellt. Es fallen gelbe Kristalle aus.

Entsorgung:

Das Reaktionsprodukt wird in das Entsorgungsgefäß für organische Lösemittel gegeben.

Auswertung:

Formulieren Sie die zugehörige Reaktionsgleichung (Reaktionsschema).

Fragen zur Selbstkontrolle:

1. Warum verläuft die Nitrierung von Benzol nur unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure?
2. Formulieren Sie den Mechanismus für die Nitrierung von Toluol zu p-Nitrotoluol.
3. Warum kann bei der Nitrierung von Toluol auf den Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure verzichtet werden? (Hinweis! Konzentrierte Salpetersäure zeigt in geringem Maße eine Autoprotolyse: $3 \text{ HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + 2\text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$)
4. Stellen Sie Vermutungen darüber an, warum bei der Nitrierung von Naphthalin auf den Zusatz von konz. Schwefelsäure verzichtet werden kann.